

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-163080

(43)Date of publication of application : 10.06.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 04-335660

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1992

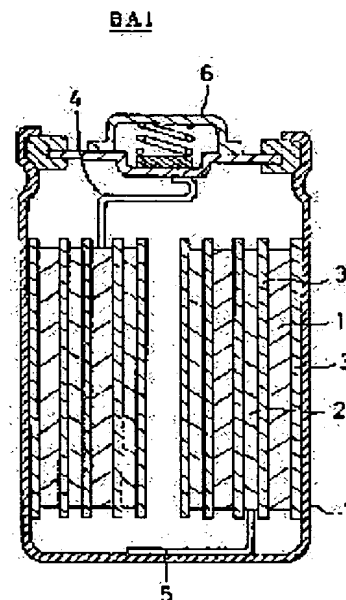
(72)Inventor : FUJIMOTO MASAHISA  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO

## (54) SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase battery capacity by providing a positive electrode using a material capable of storing and releasing alkali earth metal ions, a negative electrode mainly consisting of the similar carbon material, and an electrolyte having an alkali earth metal salt as a solute.

**CONSTITUTION:** In a positive electrode 1, a material capable of storing and releasing alkali earth metal ion such as  $\text{BaNiO}_3$  is used as an active material, it is mixed with a conductive agent such as acetylene black and a binder such as vinylidene polyfluoride, and used as a positive electrode mix. In a negative electrode 2, a carbon material capable of storing and releasing alkali earth metal ion such as graphite is mixed with a binder and is used as a negative electrode mix. In an electrolyte to be injected to a separator 3, a salt containing alkali earth metal ion such as  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$  is used as a solute. Since divalent alkali earth metal ion has an ion conductive quantity per mole of metal ion about two times, compared with monovalent lithium ion, the battery capacity is also about two times.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-163080

(43)公開日 平成6年(1994)6月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40  
4/58

識別記号

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-335660

(22)出願日 平成4年(1992)11月19日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

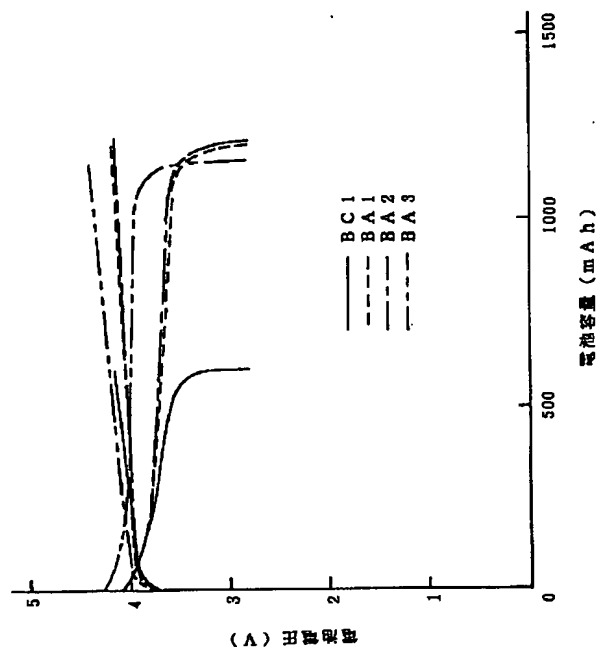
(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【構成】アルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な物質を  
活物質とする正極と、アルカリ土類金属イオンを吸蔵  
放出可能な炭素材料を主材とする負極と、アルカリ土類  
金属塩を溶質とする電解液とを備えてなる。

【効果】従来のリチウム二次電池に比べて電池容量が格  
段大きい。



(2)

特開平6-163080

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な物質を活性物質とする正極と、アルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な炭素材料を主材とする負極と、アルカリ土類金属塩を溶質とする電解液とを備えてなる二次電池。

【請求項2】前記アルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な物質が、 $\text{BaNi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{BaNiO}_3$ 、 $\text{BaCoO}_3$ 、 $\text{BaCoO}_{2.5}$ 、 $\text{BaFeO}_3$ 、 $\text{SrNi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrCoO}_3$ 、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 、 $\text{SrCoO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 、 $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{CaCo}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{CaFeO}_2$ 、 $\text{MgNiO}_3$ 、 $\text{MgCo}_3\text{O}_8$ 、又は $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ であり、前記アルカリ土類金属イオンを含む塩が、 $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 、又は $\text{Mg}(\text{SbF}_6)_2$ である請求項1記載の二次電池。

【請求項3】ランタノイド金属イオンを吸蔵放出可能な物質を活性物質とする正極と、ランタノイド金属イオンを吸蔵放出可能な炭素材料を主材とする負極と、ランタノイド金属塩を溶質とする電解液とを備えてなる二次電池。

【請求項4】前記ランタノイド金属イオンを吸蔵放出可能な物質が、 $\text{BaSmNiO}_7$ 、 $\text{SmMnO}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{BaEu}_2\text{NiO}_7$ 、 $\text{EuFeO}_3$ 、 $\text{EuFe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{EuMnO}_3$ 、 $\text{EuYbFe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{CoO}_7$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaMn}_2\text{O}_7$ 、又は $\text{LaMnO}_3$ であり、前記ランタノイド金属イオンを含む塩が、 $\text{Sm}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{La}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{La}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{La}(\text{AsF}_6)_2$ 、又は $\text{La}(\text{SbF}_6)_2$ である請求項3記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二次電池に係わり、特に、電池容量の増大化を目的としたイオン電導媒体の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池が、従前のニッケル・カドミウム二次電池に比し高容量であるなどの理由から、注目を集めている。

【0003】リチウム二次電池は、放電により負極の炭素材料から電解質中へイオンとして放出されたりチウムを、充電により前記炭素材料に吸蔵させることにより充放電を繰り返し行い得るようにした電池であり、比較的高容量であるため、充電を度々行う必要がなく、一回の充電で長期間の使用（放電）が可能である点で、現代の省力化の要請にかなり合致した優秀な電池と言え得る。

【0004】しかしながら、さらに進んだ省力化を図るためには、より充電頻度が少なくて済む、すなわち、より高容量の二次電池の出現が要請される。

【0005】本発明は、かかる要請に応えるべくなされたものであって、その目的とするところは、リチウム二次電池よりもさらに高容量の二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項1記載の発明に係る二次電池（以下、「第1電池」と称する。）は、アルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な物質を活性物質とする正極と、アルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な炭素材料を主材とする負極と、アルカリ土類金属塩を溶質とする電解液とを備えてなる。

【0007】また、請求項3記載の発明に係る二次電池（以下、「第2電池」と称する。）は、ランタノイド金属イオンを吸蔵放出可能な物質を活性物質とする正極と、ランタノイド金属イオンを吸蔵放出可能な炭素材料を主材とする負極と、ランタノイド金属塩を溶質とする電解液とを備えてなる。なお、以下においては、第1電池と第2電池とを総称して、本発明電池と称することがある。

【0008】本発明電池は、アルカリ土類金属イオン（ $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ）又はランタノイド金属イオン（ $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ など）をイオン電導媒体（電解液中でのイオン電導を受け持つイオン）とするものである。

【0009】このように従来のリチウムイオンに代えてアルカリ土類金属イオン又はランタノイド金属イオンをイオン電導媒体として利用することとした理由は、これらの金属イオンのイオン価が、リチウムイオンのそれに比し、2倍又は3倍と大きいため、すなわち電気化学当量がリチウムイオンの1/2又は1/3と小さいため、

これらの金属イオンをイオン電導媒体とする二次電池の理論電池容量がリチウム二次電池のその2倍又は3倍となるからである。

【0010】炭素材料にカルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオンを化学反応により挿入する技術は従来公知であるが、炭素材料にアルカリ土類金属イオンを電気化学的に挿入する技術は未だ報告されていない。

【0011】この理由は、電気化学的にアルカリ土類金属イオンを炭素材料に挿入するためには、当該アルカリ土類金属イオンを含む塩を溶質とするイオン導電性に優れた電解液が必要となるにもかかわらず、従来においては、適当な電解液が見出されていなかったためと推察される。

【0012】また、他の2価又は3価の金属イオンを排して、イオン電導媒体をアルカリ土類金属イオン又はランタノイド金属イオンに限定した理由は、これらの金属イオンの酸化還元電位が他の2価又は3価の金属イオンのそれに比べて卑であるため、比較的高電圧の二次電池を得ることが可能だからである。

【0013】アルカリ土類金属イオンをイオン電導媒体とする第1電池の正極活物質としては、 $\text{BaNiO}_3$ 、 $\text{BaNiO}_2$ 、 $\text{BaCoO}_3$ 、 $\text{BaCoO}_{2.8}$ 、 $\text{BaFeO}_3$ 、 $\text{SrNiO}_3$ 、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 、 $\text{SrCoO}_{2.8}$ 、 $\text{SrCoO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_4$ 、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 、 $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{CaFeO}_2$ 、 $\text{MgNiO}_2$ 、 $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ が例示される。

【0014】また、ランタノイド金属イオンをイオン電導媒体とする第2電池の正極活物質としては、 $\text{BaSmNiO}_5$ 、 $\text{SmMnO}_3$ 、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{BaEu}_2\text{NiO}_5$ 、 $\text{EuFeO}_3$ 、 $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{EuMnO}_3$ 、 $\text{EuYbFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{CoO}_4$ 、 $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 、 $\text{LaMnO}_{4.15}$ 、 $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ 、 $\text{LaMnO}_{3.15}$ が例示される。

【0015】上記した本発明電池の正極活物質は、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の結着剤と混合されて正極合剤として使用される。

【0016】本発明電池の負極に使用されるアルカリ土類金属イオン又はランタノイド金属イオンを吸蔵放出可能な炭素材料としては、コークス、好ましくは純度99%以上の精製コークス、セルロース等を焼成してなる有機物焼成体、黒鉛、グラッシーカーボン(ガラス状カーボン)が例示される。なお、これらの多孔質炭素材料は一種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。なかでも、黒鉛がアルカリ土類金属イオン又はランタノイド金属イオンの吸蔵放出量(容量)が多

い点で好ましい。

【0017】黒鉛としては、次に挙げる①～⑤の物性を有するものが特に好ましい。

①平均粒径:  $1 \sim 30 \mu\text{m}$

②X線回折における格子面(002)面のd値( $d_{002}$ ):  $3.35 \sim 3.40 \text{ \AA}$

③X線回折におけるc軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ ):  $150 \text{ \AA}$ 以上

④BET法による比表面積:  $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$

⑤真密度:  $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$

【0018】上記炭素材料は、結着剤と混合されて負極合剤として使用される。

【0019】第1電池における電解液は、アルカリ土類金属イオンを含む塩(アルカリ土類金属塩)を溶質とする。アルカリ土類金属塩としては、イオン導電性に優れたものであれば特に制限されないが、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{SbF}_6)_2$ が特に好適なものとして例示される。

【0020】また、第2電池における電解液は、ランタノイド金属イオンを含む塩(ランタノイド金属塩)を溶質とする。ランタノイド金属塩についても、イオン導電性に優れたものであれば特に制限されないが、 $\text{Eu}(\text{BF}_4)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{SbF}_6)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{BF}_4)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{PF}_6)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{AsF}_6)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{SbF}_6)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{BF}_4)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{PF}_6)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{AsF}_6)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{SbF}_6)_3$ 、 $\text{La}(\text{BF}_4)_3$ 、 $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{PF}_6)_3$ 、 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{La}(\text{AsF}_6)_3$ 、 $\text{La}(\text{SbF}_6)_3$ が特に好適なものとして例示される。

【0021】上に列挙したアルカリ土類金属塩及びランタノイド金属塩が本発明電池の電解液溶質として好適に使用し得るものであることは、後述する実施例により明らかにされる。

【0022】なお、電解液溶質と正極活物質とは、アルカリ金属又はランタノイド金属の種類が同じものを使用する必要がある。

【0023】上記アルカリ土類金属塩又はランタノイド

金属塩(溶質)を溶媒に溶かして電解液を調製する際の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ビニレンカーボネート又はこれらの混合溶媒が好適なものとして例示されるが、その他、従来二次電池用として使用され、或いは提案されている種々の溶媒を適宜選択して使用することができる。なお、好適な溶質濃度は、0.7～1.5Mの範囲、就中1M程度である。

#### 【0024】

【作用】本発明電池においては、2価のアルカリ土類金属イオン又は3価のランタノイド金属イオンがイオン導電媒体として電気化学反応に関与するので、1価のリチウムイオンをイオン導電媒体とするリチウム二次電池に比し、金属イオン1モル当たりのイオン導電量が約2倍又は約3倍となる。その結果、その電池容量もリチウム二次電池のその約2倍又は約3倍となる。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

#### 【0026】(実施例1～9：第1電池の作製)

〔正極の作製〕表1に示す各正極活物質9.5重量部と導電剤としての黒鉛粉末5重量部とを、線状縮合型ポリイミド樹脂(東レ社製、商品名「トレニース#3000」)の1重量%N-メチル-2-ピロリドン(NM

P)溶液(結着剤溶液)に分散させてスラリーを得た。

【0027】次いで、このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の片面にドクターブレード法により塗布し、真空下において60°CでNMPを蒸散させて乾燥した後、他方の面にもスラリーを塗布し、先と同じ条件で乾燥した。なお、線状縮合型ポリイミド樹脂は、BaNiO<sub>3</sub>微粉末及び黒鉛粉末の総量100重量部に対して2重量部の割合で使用した。

【0028】最後に、350°Cで2時間加熱処理して9種の正極を作製した。

【0029】〔負極の作製〕正極の作製において使用した結着剤溶液と同じ組成の結着剤溶液に天然黒鉛粉末(純度99.9%、平均粒径12μm)を分散させてスラリーとした後、負極集電体としての銅箔の両面に、正極の作製と同様に、順にドクターブレード法により塗布し、乾燥し、加熱処理して、厚さ50μmの黒鉛層が銅箔の両面に形成された負極を作製した。なお、結着剤(線状縮合型ポリイミド樹脂)は、黒鉛粉末100重量部に対して0.5重量部使用した。

【0030】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、表1に示すアルカリ土類金属塩を1モル/リットル(M)の割合で溶かして電解液を調製した。

#### 【0031】

#### 【表1】

第1電池	正極	負極	溶質	溶媒	充電終止電圧
BA1	BaNiO <sub>3</sub>	黒鉛	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.2V
BA2	BaCoO <sub>3</sub>	黒鉛	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.2V
BA3	BaFeO <sub>3</sub>	黒鉛	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.5V
BA4	SrNiO <sub>3</sub>	黒鉛	Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.2V
BA5	SrCoO <sub>3</sub>	黒鉛	Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.2V
BA6	SrFeO <sub>3</sub>	黒鉛	Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.5V
BA7	CaCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	黒鉛	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.5V
BA8	CaFeO <sub>3</sub>	黒鉛	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.2V
BA9	CaFeO <sub>2</sub>	黒鉛	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	4.5V

【0032】〔第1電池の作製〕以上の正負両極及び電解液を用いて円筒型(AAサイズ)の第1電池BA1～BA9を作製した。なお、セパレータとしてイオン透過性を有するポリプロピレン製の微孔性薄膜(ポリプラスチックス社製、商品名「セルガード3401」)を用いた。

【0033】図1は作製した第1電池BA1(BA2～

BA9も同形状)の断面図であり、図示の第1電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極

リード5を介して負極缶7に接続され、第1電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0034】(実施例10～25: 第2電池の作製) 表2に示す正極活物質及び電解液溶質を使用したこと以外

は、実施例1～9と同様にして第2電池BA10～BA25を作製した。

【0035】

【表2】

第2電池	正極	負極	溶質	溶媒	充電終止電圧
BA10	Ba <sub>2</sub> SmNiO <sub>5</sub>	黒鉛	Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.6V
BA11	SmMnO <sub>3</sub>	黒鉛	Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
BA12	Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	黒鉛	Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.9V
BA13	EuFeO <sub>3</sub>	黒鉛	Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.9V
BA14	BaEu <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	黒鉛	Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.6V
BA15	Eu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	黒鉛	Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.9V
BA16	EuMnO <sub>3</sub>	黒鉛	Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
BA17	Eu <sub>0.5</sub> Yb <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	黒鉛	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.9V
BA18	LaNiO <sub>3</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.6V
BA19	LaNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.6V
BA20	La <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.6V
BA21	LaMnO <sub>4.15</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
BA22	La <sub>4</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
BA23	LaMnO <sub>3</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
BA24	LaMn <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
BA25	LaMnO <sub>3.15</sub>	黒鉛	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	EC/DMC	3.4V
比較電池	正極	負極	溶質	溶媒	充電終止電圧
BC1	LiCoO <sub>2</sub>	黒鉛	LiClO <sub>4</sub>	EC/DMC	4.2V

【0036】(比較例1) 表2に示す正極活物質(LiCoO<sub>2</sub>)及び電解液溶質(LiClO<sub>4</sub>)を使用したこと以外は、実施例1～9と同様にして比較電池BC1を作製した。

【0037】(充放電特性) 各電池を充電電流500mAで表2に示す各充電終止電圧まで充電した後、放電電流500mAで放電終止電圧2.0Vまで放電して、各電池の充放電特性を調べた。結果を図2～図9及び表3

に示す。

【0038】図2～図9は、いずれも各電池の充放電特性を、縦軸に電池電圧(V)を、横軸に電池容量(mAh)をとって示したグラフであり、また表3は、各電池の平均作動電圧(V)及び電池容量(mAh)を示したものである。

【0039】

【表3】

第1電池	平均作動電圧 /V	電池容量 /mA h	第2電池	平均作動電圧 /V	電池容量 /mA h
BA1	3.7	1200	BA10	3.1	1800
BA2	3.7	1210	BA11	2.9	1810
BA3	4.0	1150	BA12	3.4	1850
BA4	3.7	1240	BA13	3.4	1840
BA5	3.7	1100	BA14	3.1	1700
BA6	4.0	1120	BA15	3.4	1720
BA7	3.7	1230	BA16	2.9	1830
BA8	4.0	1270	BA17	3.4	1870
BA9	4.0	1100	BA18	3.1	1700
比較電池	平均作動電圧 /V	電池容量 /mA h	BA19	3.1	1880
BC1	3.7	600	BA20	3.1	1815
			BA21	2.9	1805
			BA22	2.9	1810
			BA23	2.9	1820
			BA24	2.9	1835
			BA25	2.9	1830

【0040】これらの図及び表3より、本発明電池BA1～BA9は比較電池BC1に比し、約2倍の電池容量を有し、また本発明電池BA10～BA25は比較電池BC1に比し、約3倍の電池容量を有することが分かる。

【0041】叙上の実施例では、円筒型の二次電池を例に挙げて説明したが、本発明は、電池の形状に全く制限はなく、円筒型以外にも、扁平型、角型など、種々の形状の二次電池に適用し得るものである。

【0042】

【発明の効果】本発明電池は、アルカリ土類金属イオン又はランタノイド金属イオンをイオン電導媒体とするので、従来のリチウム二次電池に比べて電池容量が格段大きいなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した第1電池（本発明電池）の断面図である。

【図2】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図3】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図4】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図5】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図6】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図7】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図8】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【図9】実施例で作製した各電池の充放電特性図である。

【符号の説明】

BA1 第1電池（本発明電池）

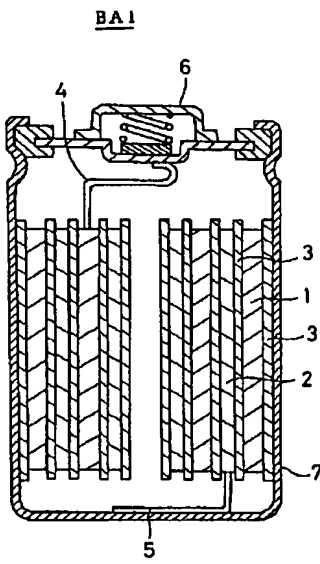
1 正極

2 負極

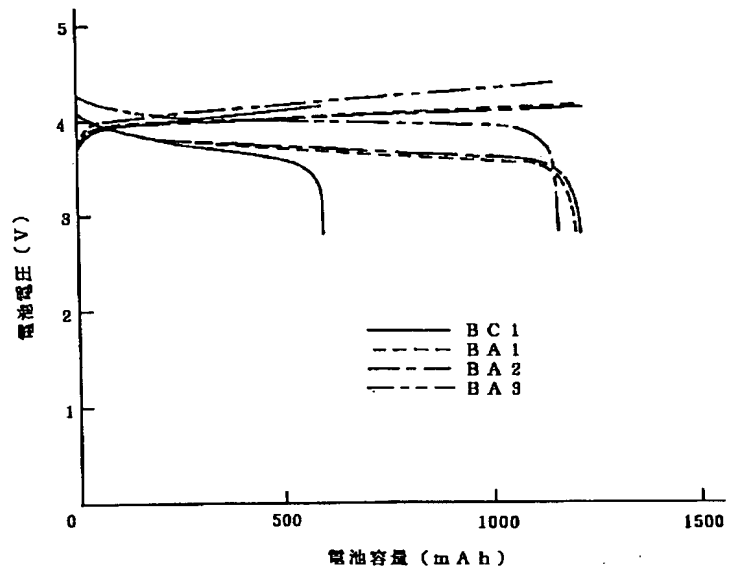
3 セパレータ



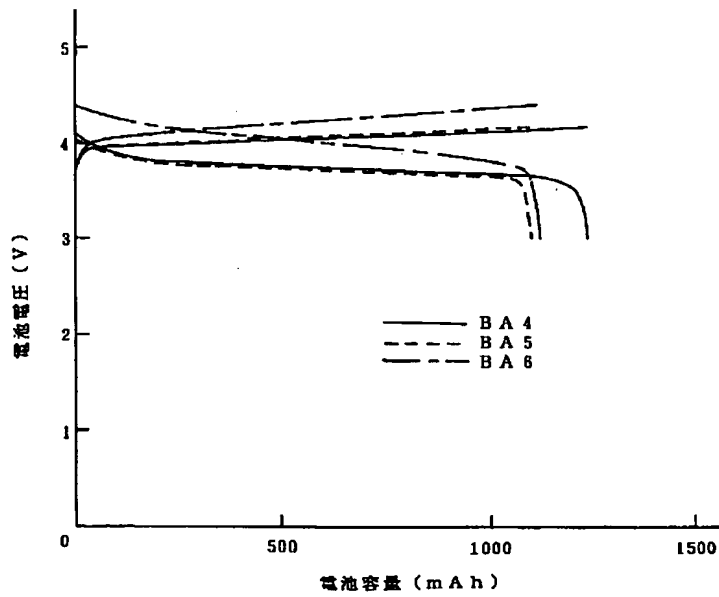
【図1】



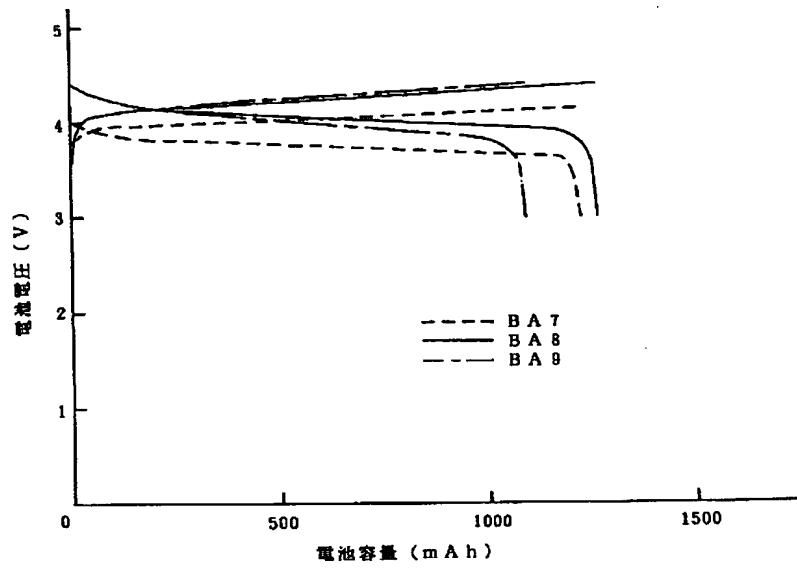
【図2】



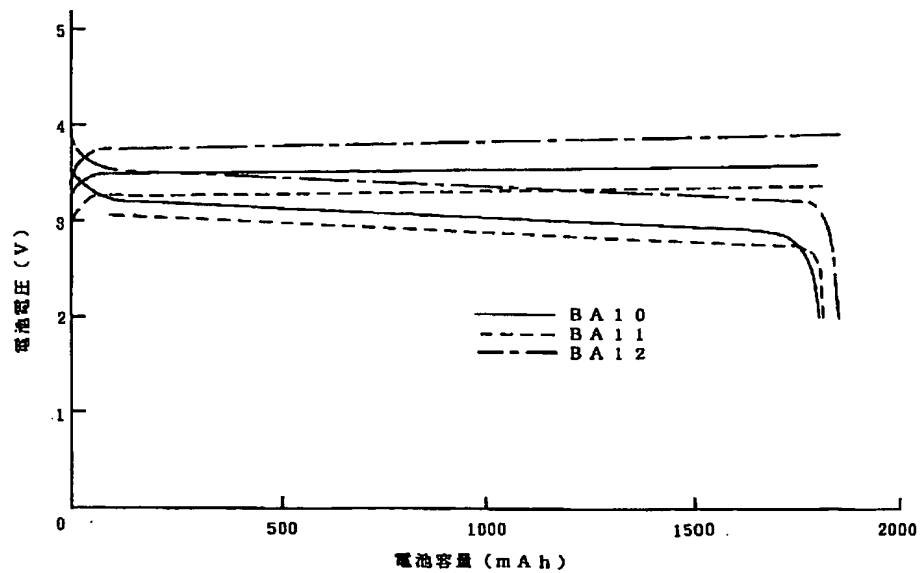
【図3】



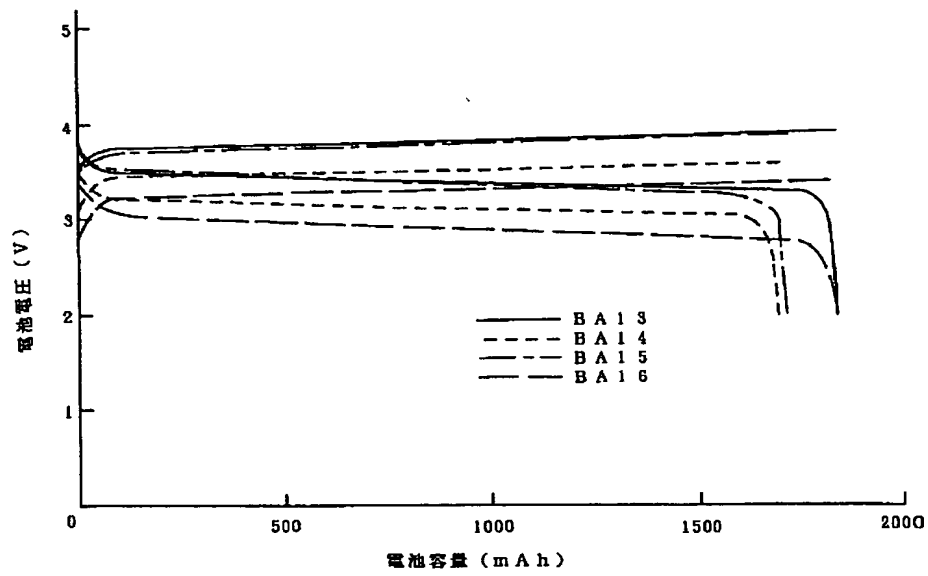
【図4】



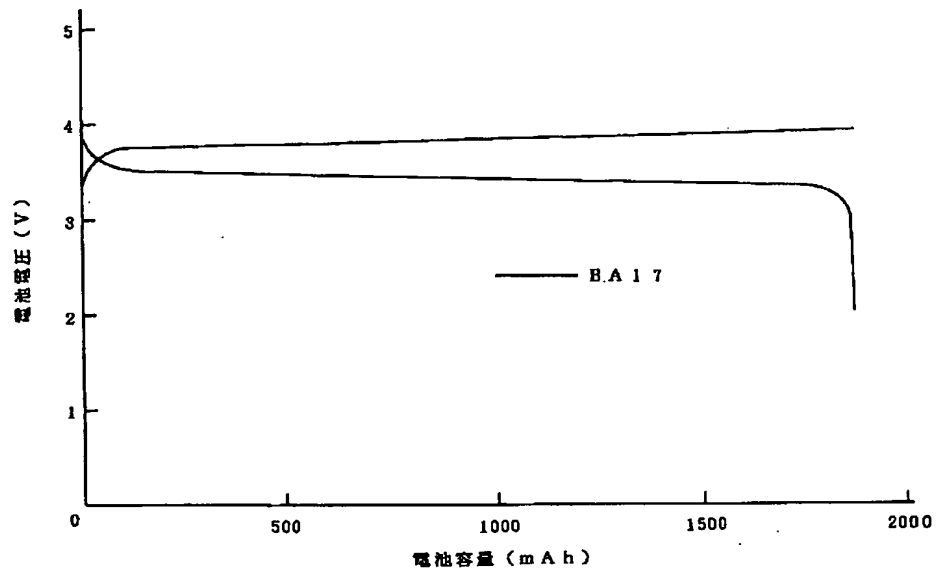
【図5】



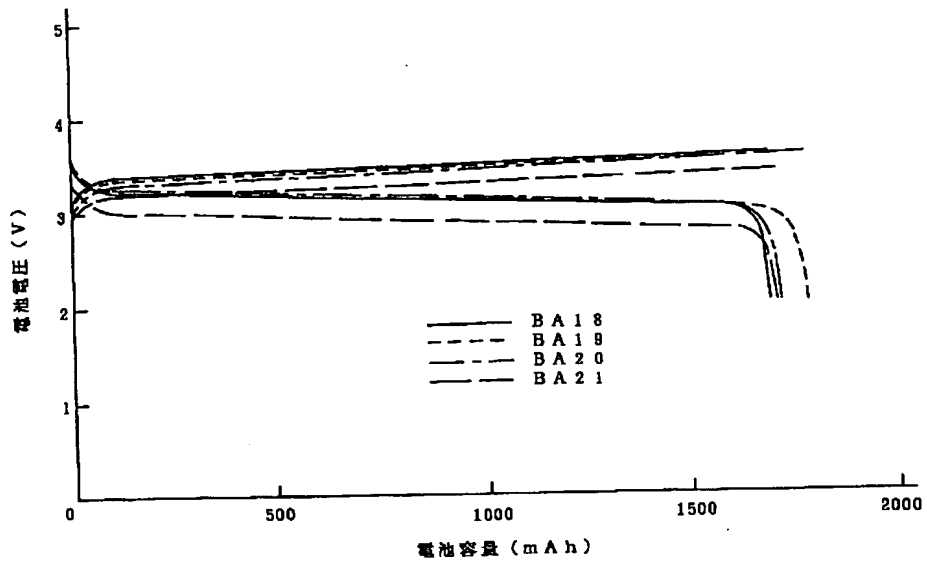
【図6】



【図7】



【 図8 】



【 図9 】

